



Dynamic Search: INPADOC/Family and Legal Status, Derwent World Patents Index

Records for: PN=JP 4142306

save as alert...

save strategy only...

Output

Format:

Full Record

Destination:

Browser

display/send

Modify

select

all none

Records 1 of 1 In full Format

refine search

back to picklist

2/19/1

1.

009085913 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 92-213330/199226

XRAM Acc No: C92-096437

polyOlefin polymerisation catalyst, for vapour phase -  
comprises transition metal cpd., carbonium cation and organo metallic  
cpd., for polypropylene@ bulk polymerisation with high activity

Patent Assignee: MITSUI TOATSU CHEM INC (MITK )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
JP 4142306	A	19920515	JP 90262983	A	19901002	C08F-010/00	199226 B
JP 2895199	B2	19990524	JP 90262983	A	19901002	C08F-004/651	199926

Priority Applications (No Type Date): JP 90262983 A 19901002

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing Notes	Application	Patent
JP 4142306	A		7			
JP 2895199	B2		6	Previous Publ.		JP 4142306

Abstract (Basic): JP 4142306 A

Prepn. comprises prepn. of pre-catalyst (II) by supporting transition metal cpd(s). (IIa) and cpd(s). (IV) reacting with (IIIa) or (IIIb) to give ionic cpd(s) (V), and treating (II) with organometal cpd(s). (VI). A and B are aromatic hydrocarbon, R is 1-20C hydrocarbon residue binding A and B, or cpd(s). of silicone, germanium or tin, X is 1-20C hydrocarbon residue, and M is gp. IV- or gp. V-metal. Pref. (A) and (B) are cyclopentadiene, fluorene or indene, opt. substd. by 1-10C alkyl, X is alkyl or aryl, and (IV) is carbonium-, tropium-, oxonium-, sulphonium-, phosphonium-, ammonium-, organoboro- or organoaluminium-cation etc.

USE/ADVANTAGE - Polyolefin has bulk gravity in high yield.

Dwg.0/0

Title Terms: POLYOLEFIN; POLYMERISE; CATALYST; VAPOUR; PHASE; COMPRISE;  
TRANSITION; METAL; COMPOUND; CARBONIUM; CATION; ORGANO; METALLIC;  
COMPOUND; POLYPROPYLENE; BULK; POLYMERISE; HIGH; ACTIVE

Derwent Class: A17; A60

International Patent Class (Main): C08F-004/651; C08F-010/00

International Patent Class (Additional): C08F-004/646

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A02-A06; A02-A07A; A04-G01A

Plasdoc Codes (KS): 0037 0058 0070 0073 0076 0079 0082 0085 0088 0148 0151

0154 0157 0160 0163 0172 0184 0201 0205 0222 0227 0232 0248 2051 2054

2059 2062 2066 2070 2585 2586 2646 3207 3208 3209 3266 0002 0250 2120

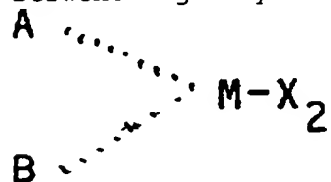
3210 0074 0077 0080 0083 0086 0089 0149 0152 0155 0158 0161 0164 0231

1306

## Polymer Fragment Codes (PF):

\*001\* 014 02- 041 046 05- 050 06- 07& 075 08& 08- 09& 09- 10& 10- 15& 17&  
 17- 18& 18- 19& 20- 228 229 260 278 284 285 287 296 311 347 56& 57&  
 575 58& 581 583 589 59& 590 642 682 688 689 691 693  
 \*002\* 014 02- 034 036 041 046 05- 050 06- 07& 075 08& 08- 09& 09- 10& 10-  
 15& 17& 17- 18& 18- 19& 20- 228 229 260 27& 278 284 285 287 296 311  
 56& 57& 575 58& 581 583 589 59& 590 642 679 682 689 691 693  
 \*003\* 014 04- 05- 07& 08& 09& 09- 10& 10- 17& 17- 18& 18- 19& 228 229 230  
 38- 56& 642

Derwent Registry Numbers: 0659-S; 0659-U; 1801-S; 1801-U; 5204-S



©1997-1999 The Dialog Corporation-

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-142306

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)5月15日

C 08 F 10/00  
4/646

MFG

9053-4J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 オレフィンの重合触媒

⑯ 特 願 平2-262983

⑰ 出 願 平2(1990)10月2日

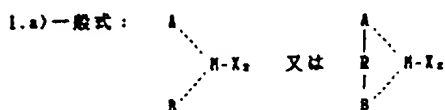
⑱ 発 明 者 杉 本 隆 一 大阪府高石市取石3丁目4-2-232  
 ⑱ 発 明 者 浅 沼 正 大阪府高石市取石3丁目4-1-133  
 ⑱ 発 明 者 岩 谷 勉 大阪府高石市加茂4丁目7-225  
 ⑱ 発 明 者 竹 内 克 己 大阪府高石市加茂4丁目10-11-335  
 ⑲ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

オレフィンの重合触媒

## 2. 特許請求の範囲



(式中A, B は互いに同じかあるいは異なる芳香族炭化水素、R は A, B を連結する炭素数1~20の炭化水素残基、あるいは珪素、ゲルマニウム、錫を含む化合物、X は炭素数1~20の炭化水素残基、H は周期律表第4、5族から選ばれる金属原子、)で変えられる遷移金属化合物と、

b) 遷移金属化合物a)と反応してイオン性化合物を形成する化合物とを、

c) 微粒子状担体上に担持し、

d) さらに有機金属化合物で処理してなるオレフィンの重合触媒。

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は、塊状重合法、気相重合法に適したオレフィンの重合触媒に関し、詳しくは、触媒当たり高収率でオレフィンを重合する新規な固体重合触媒に関するものである。

## (従来技術)

共役π電子を有する基、特にシクロペンタジエンおよびその誘導体を配位子として有するメタロセン化合物とトリアルキルアルミニウムと水の反応で得られるメチルアルミノキサンを触媒とするオレフィンの重合方法が知られている。例えば、特開昭58-19303にはビスシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリドと、メチルアルミノキサンを触媒とするオレフィンの重合方法が開示されている。

一方、シクロペンタジエンおよびその誘導体を配位子として有するカチオン性メタロセン化合物が、メチルアルミノキサンを用いなくてもオレフィンを重合することが報告されている。例えば、

R. F. JORDANらはJ. Am. Chem. Soc., 1986年 108巻 7410頁にテトラフェニルボランをアニオンとして有し、ビスシクロペンタジエニル基とメチル基を配位子として有するジルコニウムカチオン錯体がエチレンの重合活性を有する事を報告している。また、TurnerらはJ. Am. Chem. Soc., 1989年 111巻 2728頁にイオンペア型のジルコニウム錯体が同様にエチレンの重合活性を有する事を報告している。この触媒系の重合が公表平1-501950、公表平1-502036に記載されている。

更に、Zambelli等はMacromolecules, 1989年22巻 2186-2189頁にシクロペンタジエンの誘導体を配位子として有するジルコニウム化合物と、トリメチルアルミニウムとフルオロジメチルアルミニウムの組合せで、アイソタクチックポリプロピレンが重合することを報告している。

〔発明が解決しようとする課題〕

上記特開昭58-19303等による方法は遷移金属当たりの活性が大きく優れた方法であるが、高価なアルミノキサンを大量に使用することが必要で、

こり、伝熱不良による重合コントロールの不能、連続重合の中断を引き起こす等の問題があり、工業的な生産を安定に行うことが困難であった。

これらの問題を解決する目的で、遷移金属メタロセン化合物とメチルアルミノキサンの触媒系を担体上に担持する事が種々検討されている。例えば、特開昭61-108610、特開昭61-276805、特開昭61-296008、特開昭63-199206において、シリカなどの無機金属酸化物に遷移金属メタロセン化合物とメチルアルミノキサンの反応生成物を担持させた固体触媒は均一系の触媒に比較して遷移金属に対するアルミノキサンの量を1/10以下に減少させる事ができるが、固体触媒当りの重合活性が低下するため、生成した重合体に含まれるアルミノキサンの量はそれほど減少させることはできず、重合後、生成ポリマーからアルミノキサンを除去する問題は解決されない。一方、上記のイオン対型のメタロセン化合物はもともと活性が小さい上、不純物の影響を受けやすく、極微量の不純物で活性がなくなるので、通常の方法では触媒を担体

その為にコストが高くなりばかりでなく、重合後、生成ポリマーからアルミノキサンを除去することが困難であるという問題があった。

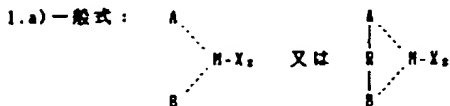
一方、R. F. JORDANら、TURNERらの方法はアルミノキサンを用いることなくカチオン性のジルコニウム錯体がエチレンを重合するため上記のような問題はないが、これらの触媒は重合活性が非常に小さく、しかもプロピレンは重合しないか立体規則性の低いものしか得られない。またZambelliらの方法はトリメチルアルミニウムと弗化ジメチルアルミニウムとジルコニウム錯体をプロピレンの重合触媒として用いるアイソタクチックポリプロピレンが得られる方法であるが、この触媒も重合活性が非常に小さいという問題があり、さらに3種類の触媒成分をもちいるため重合の手順が複雑になるという問題がある。また、これらの触媒系はいずれも均一系であるため、生成する重合体粒子が細かい微粉になり、取扱が困難で、かさ密度も小さく、生産性を下げる原因となり、また、重合容器中のあらゆる面に重合ポリマーの付着が起

と接触させるだけで活性がなくなるため担持型の触媒を合成する事は非常に困難であった。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは上記問題を解決して高活性にポリオレフィンを生産性良く製造する方法について鋭意検討し本発明を完成した。

即ち本発明は、



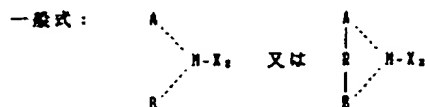
(式中A, Bは互いに同じかあるいは異なる芳香族炭化水素、RはA, Bを連結する炭素数1～20の炭化水素残基、あるいは珪素、ゲルマニウム、錳を含む化合物、Xは炭素数1～20の炭化水素残基、Nは周期律表第4、5族から選ばれる金属原子。)

で表される遷移金属化合物と、  
b) 遷移金属化合物a)と反応してイオン性化合物を形成する化合物とを、

c) 微粒子状担体上に担持し、  
d) さらに有機金属化合物で処理してなるオレフィンの重合触媒である。

本発明をオレフィン重合触媒の製造方法及びその触媒を用いた重合方法により説明する。

本発明において、下記一般式で表される共役  $\pi$  電子を有する基を配位子として有する遷移金属化合物としては、上記文献に記載された化合物が例示できるが、異なる構造であっても共役  $\pi$  電子を有する基を配位子として有する遷移金属化合物であればよく、



(式中A,B は互いに同じかあるいは異なる芳香族炭化水素、R は A,B を連結する炭素数1～20の炭化水素残基、あるいは珪素、ゲルマニウム、錳を含む化合物、X は炭素数1～20の炭化水素残基、M は周期律表第4、5族から選ばれる金属原子。

Xとしてはメチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基、シクロペンタジエニル基などの芳香族化合物が例示できる。

本発明において、上記遷移金属化合物と反応してイオン性化合物を形成する化合物としては、カチオンとアニオンのイオン対から形成されるイオン性化合物や配電子性の化合物が挙げられる。これらの化合物は通常、ルイス酸化合物として知られている化合物で、適当なルイス酸性を有しており、触媒として用いられる中性のメタロセン化合物と反応してイオン性化合物に変える性質を有することが必要で、上記一般式で表される遷移金属化合物と反応して、該式中 X で示される基が電子対としてルイス酸化合物に移り、遷移金属カチオン化合物を生成ならしめるものであり、ルイス酸自体あるいはイオン対となったアニオンが生成した遷移金属カチオン化合物に対して再結合したり、強く配位して重合活性を不活性化しないものである。イオン性化合物のカチオンの例としては、カルボニウムカチオン、トロピリウムカチオン、

で表される遷移金属化合物が好ましく利用できる。

一般式において、A,B としては炭素数5～30の単環、あるいは多環の芳香族化合物が例示でき、具体的にはシクロペタジエン酸またはその一部または全部の水素が炭素数1～10のアルキル基で置換したもの(ここでアルキル基はその末端が再度シクロペンタジエン環に結合した構造であっても良い)、インデン、フルオレンなどの多環芳香族化合物あるいはその水素の一部または全部が炭素数1～10のアルキル基で置換したものなどが例示される。

R としては、ジアルキルメチレン基、ジアルキルシリレン基、ジアルキル錳基、ジアルキルゲルミレン基が好ましく、例えば、 $R'_2C$ 、 $R'_2Si$ 、 $R'_2Ge$ 、 $R'_2Sn$  (式中R' は水素または炭素数1～20のアルキル残基で同じでも異なっても良い。) で表される化合物が好ましく利用できるが、さらに  $-CR'-CR'-$  で表されるエチレン基も例示できる(式中R' は上記に同じ。)

オキシニウムカチオン、スルホニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、アンモニウムカチオン等が挙げられる。

イオン性化合物のアニオンの例としては、有機硼素化合物アニオン、有機アルミニウム化合物アニオン、有機リン化合物アニオン、有機砒素化合物アニオン、有機アンチモン化合物アニオン等であり、また、配電子性化合物としてはハロゲン化金属や固体酸として知られている金属酸化物等が挙げられる。

上記遷移金属化合物に対する該遷移金属化合物と反応してイオン性化合物を形成する化合物の使用割合としては0.1～10000モル倍、通常0.5～5000モル倍である。

担体化合物に該遷移金属化合物および該遷移金属化合物と反応してイオン性化合物を形成する化合物を担持する前に担体化合物をあらかじめ有機金属化合物で処理しておくことも必要により行うことができる。ここで使用される有機金属化合物としては、周期律表第1、2、12、13、14族の金

属の有機金属化合物であり、なかでもアルミニウム、亜鉛、マグネシウムから選ばれる金属の化合物が好ましく用いられる。これらの有機金属化合物はハロゲン、酸素、水素、アルキル、アルコキシ、アリールなどの残基を配位子として有し、これらの配位子はそれぞれ同一でも良いし、異なっても構わないが、少なくとも1つはアルキル基を有す。例えば、炭素数12のアルキル残基が1~n個結合したアルキル金属化合物、アルキル金属ハライド、アルキル金属アルコキシドなどが利用できる。例えばアルキルアルミニウム化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジイソプロピルアルミニウムクロライド、ジイソプロピルアルミニウムイソプロポキシド、エチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジイソプロポキシド等が挙げられる。また、アルキル亜鉛化合物としては、ジエチル亜鉛、ジビニ

ル亜鉛等が挙げられる。また、アルキルマグネシウム化合物としては、塩化メチルマグネシウム、臭化メチルマグネシウム、塩化エチルマグネシウム、塩化プロピルマグネシウム、塩化ブチルマグネシウム等のハロゲン化アルキルマグネシウムやジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウム等のジアルキルマグネシウム等が挙げられる。

本発明で用いられる担体化合物としては有機系の化合物でも無機系の化合物でも固体であればいずれてよく、微粒状の高分子化合物や無機酸化物、無機ハロゲン化合物、無機水酸化物、あるいは炭酸塩、過塩素酸塩等の種々の金属塩、さらにはこれらの複合体が用いられる。

本発明で用いる担体化合物は無水物が好ましく、従って担体化合物は無水物として工業的に得られるもの以外は担体化合物を有機金属化合物で処理する前にあらかじめ乾燥しておくことが必要である。乾燥の方法は通常、真空中、あるいは乾燥した不活性ガス下で100℃~1000℃、好ましくは

200℃~800℃で所定時間熱処理すればよい。

これらの担体化合物の大きさは通常直径が1 $\mu$ m~0.1 $\mu$ m程度のものが好ましく利用できる。

また、遷移金属化合物と反応してイオン性化合物を形成する化合物を担体化合物と接触させて固体触媒成分とする方法については特に制限はなく、上記、担体化合物を有機金属化合物で処理する方法と同様に液相中あるいは固相で接触させればよい。すなわち、これらを溶媒中で接触させる方法は炭化水素化合物等の不活性な溶媒中に担体化合物を懸濁させておき、遷移金属化合物と反応してイオン性化合物を形成する化合物の溶液を加えて攪拌する方法などが挙げられる。

また、固相で接触させる方法としては同様に共粉碎する方法が挙げられる。

本発明では、遷移金属化合物と該遷移金属化合物と反応してイオン性化合物を形成する化合物を担持した固体触媒成分を更に有機金属化合物で処理する事が特徴である。この場合、担体化合物を有機金属化合物で処理する方法については特に制

限はなく両成分を溶媒中あるいは固相で接触させればよい。これらを溶媒中で接触させる方法としては炭化水素化合物等の不活性な溶媒中に担体化合物を懸濁させておき、有機金属化合物を加えて攪拌する方法などが挙げられる。処理に際し利用する溶剤としては例えば、プロペン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロペンタン、シクロヘキサンなどの飽和炭化水素化合物の他にベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素化合物やジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル化合物あるいはエステル化合物も利用できる。また、固相で接触させる方法としては共粉碎する方法が挙げられる。共粉碎の方法については特に制限はなく、通常用いられている、ボールミル、振動ミルなどを用いる方法がそのまま採用できる。また、粉碎助剤として種々の化合物を共粉碎条件下に触媒成分を分解しない限り併用することも可能である。ここで使用される有機金属化合物としては、周期律表第1、2、12、13、14族の金属の有機金属化

合物であり、なかでもアルミニウム化合物が好ましく用いられる。これらの有機金属化合物はハロゲン、酸素、水素、アルキル、アルコキシ、アリールなどの残基を配位子として有し、これらの配位子はそれぞれ同一でも良いし、異なっている場合もあるが、少なくとも1つはアルキル基を有す。例えば、炭素数12のアルキル残基が1～n個結合したアルキル金属化合物、アルキル金属ハライド、アルキル金属アルコキシドなどが利用できる。例えばアルキルアルミニウム化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジイソプロピルアルミニウムクロライド、ジイソプロピルアルミニウムイソプロポキシド、エチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジイソプロポキシド等が挙げられる。

上記遷移金属化合物に対する有機金属化合物の使用割合としては1～10000モル倍、通常10～50

00モル倍である。

本発明においてオレフィンとしてはエチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1、ウンデセン-1、ドデセン-1、トリデセン-1、テトラデセン-1、ペンタデセン-1、ヘキサデセン-1、オクタデセン-1などの直鎖 $\alpha$ -オレフィンの他に3-メチルブテン-1、4-メチルペンテン-1、4,4-ジメチルペンテン-1等の分岐 $\alpha$ -オレフィンが例示され、これらの $\alpha$ -オレフィンの単独のみならず相互の混合物も使用することができる。

本発明における重合条件については特に制限はなく、このようにして合成された固体触媒は単独でオレフィン重合触媒として使用する事ができるので重合の操作が非常に簡略化できるため不活性媒体を用いる溶液重合法、或いは実質的に不活性媒体の存在しない塊状重合法、気相重合法に利用できる。特に塊状重合法、気相重合法に用いた場合には嵩比重の大きな重合体粒子が得られる等好ましい。

重合温度としては-100～200℃、重合圧力としては常圧～100 kg/cm<sup>2</sup>で行うのが一般的である。好ましくは-10～100℃、常圧～50 kg/cm<sup>2</sup>である。

#### (実施例)

以下に実施例を示しさらに本発明を説明する。

#### 実施例1

無水塩化マグネシウム10gとトリエチルアルミニウム0.38gを含むトルエン溶液1.9mlを混合して振動ミル(ボットの内容積1000ml、直径12.7mmのSUS製ボール2kg)に入れて17時間共粉砕した。さらにトリフェニルメタンテトラキス(ペンタフルオロフェニル)錯体2.2gと遷移金属触媒成分として、常法にしたがって合成したイソプロピルシクロペンタジエニル-1-フルオレンをリチウム化し、四塩化ジルコニウムと反応することで得たイソプロピル(シクロペンタジエニル-1-フルオレン)ジルコニウムジクロリドをメチルリチウムでジメチル化して得たイソプロピル(シクロペンタジエニル-1-フルオレン)ジルコニウム

ジメチル0.95gを振動ミルに入れて4時間共粉砕した。

上記共粉砕物200mgを100mlのヘキサン中に懸濁させ、トリエチルアルミニウム0.46gを加えて室温で17時間攪拌した。上澄み液を抜き更にヘキサン100mlで洗浄した。

このようにして合成した固体触媒100mgを内容積5mlのオートクレーブに入れプロピレン1.5kgを加えて50℃で2時間重合した。未反応のプロピレンをバージしてポリマーを取り出し、乾燥してポリマーを311g得た(これは重合1時間当り1559gポリプロピレン/固体触媒1gに相当する)。また、<sup>13</sup>C-NMRによればシンジオタクチックペンタッド分率は0.80であり、135℃テトラリン溶液で測定した極限粘度(以下、 $\eta$ と記す)は0.75、1,2,4-トリクロロベンゼンを溶媒として、ゲル透過クロマトグラフィーを用いて測定した重量平均分子量と数平均分子量との比(以下、 $M_w/M_n$ と記す)は2.3であった。また嵩比重は0.36g/mlであり、重合物の重合機への壁付着は少なかった。

## 実施例 2

トリフェニルメタンテトラキス（ペンタフルオロフェニル）窒素の代わりにトリス（ペンタフルオロフェニル）窒素 2.4g を用いた他は実施例 1 と同様にして固体触媒を合成した。

この固体触媒 100mg を使用して、プロピレンの重合を行ったところ、ポリマーを 36.2g を得た。ポリマーの  $\eta$  は 0.79、シンジオタクチックペンタッド分率は 0.78 であり、 $MW/MN$  は 2.2 であった。また嵩比重は 0.28g/ml であり、重合物の重合機への壁付着は少なかった。

## 実施例 3

遷移金属触媒成分として常法にしたがって合成したエチレンビス（テトラヒドロインデン）リチウム化し、四塩化ジルコニウムと反応することで得たエチレンビス（テトラヒドロインデン）ジルコニウムジクロリドをメチルリチウムでジメチル化して得たエチレンビス（テトラヒドロインデン）ジルコニウムジメチル 0.95g を、イソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）

ジルコニウムジメチルの代わりに用いた他は実施例 1 と同様にして固体触媒を合成した。この固体触媒 50mg を使用して、プロピレンの重合を行ったところ、ポリマーを 198g を得た。ポリマーの  $\eta$  は 1.09、アイソタクチックペンタッド分率は 0.90 であり、 $MW/MN$  は 2.6 であった。また嵩比重は 0.34g/ml であり、重合物の重合機への壁付着は少なかった。

## 実施例 4

トリエチルアルミニウムの代わりにトリオクチルアルミニウムを用いた他は実施例 1 と同様にして、プロピレンの重合を行ったところ、ポリマーを 300g を得た。ポリマーの  $\eta$  は 0.82、シンジオタクチックペンタッド分率は 0.80 であった。 $MW/MN$  は 2.4 であった。また嵩比重は 0.35g/ml であり、重合物の重合機への壁付着は少なかった。

## 〔発明の効果〕

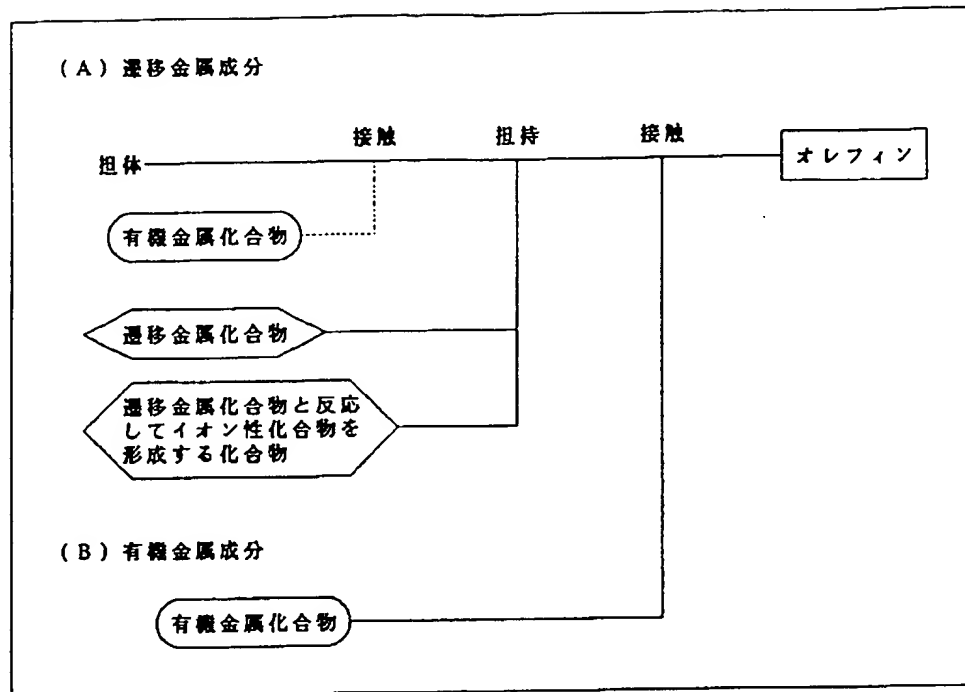
本発明の方法を実施することにより触媒当たり高活性で嵩比重の大きいポリオレフィンを得ることができ工業的に極めて価値がある。

## 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は、本発明の理解を助けるためのフロー図である。

特許出願人 三井東圧化学株式会社





第1図

**This Page Blank (uspto)**